

## MANUFACTURE OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND FERROMAGNETIC METAL POWDER

**Patent number:** JP9305958  
**Publication date:** 1997-11-28  
**Inventor:** MASAKI KOICHI; JINBO NOBORU  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): G11B5/706; B22F9/22; H01F1/44  
- **european:**  
**Application number:** JP19960120291 19960515  
**Priority number(s):** JP19960120291 19960515

**Report a data error here**

### Abstract of JP9305958

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a magnetic recording medium which has a magnetic layer which is excellent in utility characteristics such as running property, durability, storability, corrosion-proofness of a magnetic head, etc., regardless of the variation of an environment. **SOLUTION:** At least one magnetic layer whose material is composed of binder and ferromagnetic metal powder dispersed in the binder is formed on the flexible support of a magnetic recording medium. The total content of water-soluble anions of the ferromagnetic metal powder is 0-50ppm/g and the total content of water-soluble cations of the ferromagnetic metal powder is 0-100ppm/g. It is preferred that a nonmagnetic layer whose material is mainly composed of nonmagnetic powder and binder is provided between the supporter and the magnetic layer and the total content of the water-soluble anions of the nonmagnetic powder is 0-50ppm/g and the total content of the water-soluble cations of the nonmagnetic powder is 0-150ppm/g.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 0 5 9 5 8

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 11 月 28 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G11B 5/706			G11B 5/706	
B22F 9/22			B22F 9/22	A
H01F 1/44			H01F 1/28	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 2 0 2 9 1  
(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 5 月 1 5 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1  
富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地  
(72) 発明者 正木 幸一  
神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号  
富士写真フイルム株式会社内  
(72) 発明者 神保 昇  
神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号  
富士写真フイルム株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体および強磁性金属粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 環境の変化に対しても走行性、耐久性、保存性、金属ヘッドの腐食防止等の実用特性に優れた磁性層を有する磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 可撓性支持体上に強磁性金属粉末を結合剤中に分散した磁性層を少なくとも 1 層設けた磁気記録媒体において、前記強磁性金属粉末の水溶性アニオンの総和が 0 ~ 5 0 p p m / g であり、かつ水溶性カチオンの総和が 0 ~ 1 0 0 p p m / g であることを特徴とし、好ましくは前記支持体と磁性層との間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層を有し、前記非磁性層に使用されている非磁性粉末の水溶性アニオンの総和が 0 ~ 1 5 0 p p m / g であり、かつ水溶性カチオンの総和が 0 ~ 1 5 0 p p m / g であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 可撓性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末を結合剤中に分散した磁性層を少なくとも 1 層設けた磁気記録媒体において、前記強磁性金属粉末の水溶性アニオンの総和が  $0 \sim 50 \text{ ppm/g}$  であり、かつ水溶性カチオンの総和が  $0 \sim 100 \text{ ppm/g}$  であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記可撓性支持体と前記磁性層との間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層を有し、前記非磁性層に使用されている前記非磁性粉末の水溶性アニオンの総和が  $0 \sim 150 \text{ ppm/g}$  であり、かつ水溶性カチオンの総和が  $0 \sim 150 \text{ ppm/g}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記強磁性金属粉末が酸性の官能基を有する表面修飾剤で処理されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 前記磁性層及び／又は非磁性層はカーボンブラックを含み、該カーボンブラックの水溶性アニオンの総和が  $0 \sim 50 \text{ ppm/g}$  であり、かつ水溶性カチオンの総和が  $0 \sim 50 \text{ ppm/g}$  であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 前記強磁性金属粉末の水溶性アニオンとして、 $\text{SO}_4^{2-}$  が  $10 \text{ ppm/g}$  以下、 $\text{NO}_3^-$  が  $15 \text{ ppm/g}$  以下、 $\text{PO}_4^{3-}$  が  $8 \text{ ppm/g}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の磁気記録媒体。

【請求項 6】 オキシ水酸化鉄または酸化鉄を金属に還元し冷却後、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気にて該金属粉を蒸留水で水洗後、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気にて乾燥後、還元、徐酸化を行い、強磁性金属粉末の水溶性アニオンの総和を  $0 \sim 50 \text{ ppm/g}$ 、水溶性カチオンの総和を  $0 \sim 100 \text{ ppm/g}$ 、飽和磁化を  $125 \sim 160 \text{ emu/g}$  とすることを特徴とする強磁性金属粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気テープ等の磁気記録媒体に関し、特に強磁性粉末や結合剤を主体とする磁性塗料を非磁性支持体上に塗布して磁性層を形成した塗布型の磁気記録媒体に関連し各種環境下で使用された時、走行性が安定しかつ金属ヘッドの腐食を防止する磁気記録媒体およびこれに用いる強磁性金属粉末の製造方法に関連する。

## 【0002】

【従来の技術】磁気記録技術は、媒体の繰り返し使用が可能であること、信号の電子化が容易であり周辺機器との組み合わせによるシステムの構築が可能であること、信号の修正も簡単にできること等の他の記録方式にはない優れた長特長を有することから、ビデオ、オーディオ、コンピューター用途等を始めとして様々な分野で幅広く

利用されてきた。そして、機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等の要求に対応するために、記録媒体に関しては、記録密度、信頼性、耐久性をより一層向上させることが常に望まれてきた。例えば、オーディオ、ビデオ用途にあっては、音質及び画質の向上を実現するデジタル記録方式の実用化、ハイビジョンTVに対応した録画方式の開発に対応するために、従来のシステムよりも一層短波長信号の記録再生ができかつヘッドと媒体の相対速度が大きくなっても信頼性、耐久性が優れた磁気記録媒体が要求されるようになっている。またコンピューター用途も増大するデータ量を保存するために大容量のデジタル記録媒体が開発されることが望まれている。

【0003】塗布型の磁気記録媒体の高密度記録化のために、従来より使用されていた磁性酸化鉄粉末に代わり、鉄又は鉄を主体とする合金磁性粉末を使用したり、磁性粉末の微細化等磁性体の改良及びその充填性と配向性を改良して磁性層の磁気特性を改良すること、強磁性粉末の分散性を向上させること、磁性層の表面性を高めること等の観点から種々の方法が検討され提案されてきた。例えば、磁気特性を高めるために強磁性粉末に強磁性金属粉末や六方晶系フェライトを使用する方法が特開昭 58-122623 号公報、特開昭 61-74137 号公報、特公昭 62-49656 号公報、特公昭 60-50323 号公報、US4629653 号、US4666770 号、US4543198 号等に開示されている。

【0004】また、強磁性粉末の分散性を高めるために、種々の界面活性剤（例えば特開昭 52-156606 号公報、特開昭 53-15803 号公報、特開昭 53-116114 号公報等に開示されている。）を用いたり、種々の反応性のカップリング剤（例えば、特開昭 49-59608 号公報、特開昭 56-58135 号公報、特公昭 62-28489 号公報等に開示されている。）を用いることが提案されている。更に、磁性層の表面性を改良するために、塗布、乾燥後の磁性層の表面形成処理方法を改良する方法（例えば、特公昭 60-44725 号公報に開示されている。）が提案されている。

【0005】機器の小型化、記録再生信号の質の向上、記録の長時間化、記録容量の増大等が実現されるにつれて、磁気記録媒体が使用される環境は従来よりも拡大している。各種環境で使用および保管された時、通常の場合と同等の安定した走行性が必要である。可撓性非磁性支持体上に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層及び強磁性金属粉末と結合剤を主体とする磁性層が該非磁性層の上層にある少なくとも 2 層以上の複数の層を設けた磁気記録媒体は、原理的に自己減磁が少なくかつ表面粗さが小さいのでスペーシングロスが少ない高性能な磁気記録媒体である。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、各層に使用される磁性体、非磁性体、カーボンブラック、フィラーが含有している水溶性イオンの総和がある量を超えると高温高湿条件で保存後走行させると摩擦係数が増加し、極端な場合は張り付き現象が発生し走行停止する現象が認められた。さらに極端な場合、析出物がスペーシングロスとなり、磁気テープの再生出力が低下する。また金属ヘッドを腐食し、記録再生特性を劣化させてしまう。

【 0 0 0 7 】本発明は、前記従来技術の問題点に鑑み込まれたものであり、環境の変化に対しても走行性、耐久性、保存性、金属ヘッドの腐食防止等の実用特性に優れた単層磁性層を有する磁気記録媒体及び非磁性支持体上に2層以上の塗布層を形成させた磁気記録媒体ならびにこれらの磁性層に使用される強磁性金属粉末の製造方法を提供することを目的としている。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】発明者らは、非磁性支持体上に単層の磁性層及び2層以上の塗布層を形成させるとき磁性層に使用する強磁性金属粉末、下層に使用する非磁性粉末、及びカーボンブラックの水溶性イオンの種類と量に着目して組合わせを変化し、走行性、耐久性、保存性、金属ヘッドの腐食防止等の実用特性に優れた磁気記録媒体を製造することを鋭意研究した。その結果、強磁性金属粉、下層に使用する非磁性粉末、カーボンブラックに含まれる水溶性イオンの中で、アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンは塗布層内の脂肪酸と反応し、脂肪酸金属塩を形成するので、高温高湿で長期保管した時摩擦係数を増加させたり、出力低下を生じる。また脂肪酸アルカリ塩は、塗布層内に存在する鉄イオン（ベンゾヒドロキサム酸と鉄錯体を形成するので定量できる）とも反応し脂肪酸鉄を形成する。脂肪酸鉄は粘着性が顕著なので特に摩擦係数を増加させる原因となる。一方水溶性のアニオンは、硫酸イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、塩素イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンである。これらアニオンが多いと、強磁性金属粉に作用し、金属鉄をイオン化させやすくしたり、層内の脂肪酸エステルの分解、ウレタンバインダーの分解を促進する。また極性基含有バインダーの粒子表面への吸着を妨げるので分散性を劣化させる。さらに金属ヘッド、金属ガイド、金属ガイドポール等を腐食させることを見いだした。なお、ここでいう保存性とは磁気テープを60℃90%RHに1週間テープを保存しその前後の摩擦係数の変化と60℃90%RHに3週間テープを保存しその前後の摩擦係数の変化をいう。変化が小さい時、保存性が良好である。摩擦係数が大きく増加したり、張り付き現象を生じた場合は保存性が悪い。保存性、金属ヘッドの腐食防止が優れた単層および多層構造の磁気記録媒体を得るべく、水溶性イオンの種類と量に関し好ましい範囲

を検討した結果、以下の構成により上記の従来技術の問題点を克服することができた。なお、強磁性金属粉末とはFe、CoまたはNiを主成分とする強磁性金属粉末およびこれらの合金をいう。

【 0 0 0 9 】即ち、本発明は、（1）可撓性支持体上に鉄を主体とした強磁性金属粉末を結合剤中に分散した磁性層を少なくとも1層設けた磁気記録媒体において、前記強磁性金属粉末の水溶性アニオンの総和が0～50ppm/gであり、かつ水溶性カチオンの総和が0～100ppm/gであることを特徴とする磁気記録媒体、

（2）前記可撓性支持体と前記磁性層との間に非磁性粉末と結合剤を主体とする非磁性層を有し、前記非磁性層に使用されている前記非磁性粉末の水溶性アニオンの総和が0～150ppm/gであり、かつ水溶性カチオンの総和が0～150ppm/gであることを特徴とする前記（1）記載の磁気記録媒体、（3）前記強磁性金属粉末が酸性の官能基を有する表面修飾剤で処理されたものであることを特徴とする前記（1）または（2）記載の磁気記録媒体、（4）前記磁性層及び／又は非磁性層はカーボンブラックを含み、該カーボンブラックの水溶性アニオンの総和が0～50ppm/gであり、かつ水溶性カチオンの総和が0～50ppm/gであることを特徴とする前記（1）～（3）のいずれかに記載の磁気記録媒体、

【 0 0 1 0 】（5）前記強磁性金属粉末の水溶性アニオンとして、 $\text{SO}_4^{2-}$ が10ppm/g以下、 $\text{NO}_3^-$ が15ppm/g以下、 $\text{PO}_4^{3-}$ が8ppm/g以下であることを特徴とする前記（1）～（4）のいずれかに記載の磁気記録媒体、（6）オキシ水酸化鉄または酸化鉄を金属に還元し冷却後、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気にて該金属粉を蒸留水で水洗後、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気にて乾燥後、還元、徐酸化を行い、強磁性金属粉末の水溶性アニオンの総和を0～50ppm/g、水溶性カチオンの総和を0～100ppm/g、飽和磁化を125～160emu/gとすることを特徴とする強磁性金属粉末の製造方法、である。

【 0 0 1 1 】強磁性金属粉末の水溶性アニオンの総和が0～50ppm/g水溶性カチオンの総和が0～100ppm/gであり、非磁性層に使用されている粒子の水溶性アニオンの総和が0～150ppm/g水溶性カチオンの総和が0～150ppm/g、磁性層及び／又は非磁性層に使用されているカーボンブラックの水溶性アニオンの総和が0～50ppm/g水溶性カチオンの総和が0～50ppm/gであることが好ましい。分散性改良のために酸性の官能基をもつ化合物を吸着させる場合は、水溶性アニオンの中で、硫酸イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンを減少することが好ましい事を見いだした。強磁性金属粉の場合、硫酸イオンの好ましい範囲は0～10ppm/gより好ましくは0～5ppm/g、リン酸イオンの好ましい範囲は0～8ppm/g

m/gより好ましくは0~4ppm/g、硝酸イオンの好ましい範囲は0~15ppm/gより好ましくは0~10ppm/gである。水溶性カチオンは、脂肪酸金属塩の形成を抑制するためにアルカリ金属、アルカリ土類イオンを減少する事が有効である。特にアルカリ金属イオンを減少する事が有効で、強磁性金属粉の場合は0~30ppm/gが好ましくより好ましくは0~20ppm/gである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】本発明でいう水溶性イオンは、磁性体、非磁性粉、カーボンブラックそれぞれ5gに蒸留水50mlを添加し25℃で1時間攪拌した抽出液を、イオンクロマトグラフを使用しカチオン(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>)測定し、アニオン(F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)測定した。アニオンとカチオンの電荷がバランスしないこともあるが、これは溶液のpH(水の解離状態)が異なるためである。本発明の磁性層中に使用される磁性体組成としては特に制限はないが、高記録密度媒体に使用されるFeまたはNiまたはCoを主成分(75%以上)とする強磁性金属粉末およびそれらの合金が好ましい。Coはσsを大きくしかつ緻密で薄い酸化膜を形成することができるので特に好ましい。Coの含有量はFeに対し5~40原子%が好ましく、より好ましくは10~35原子%である。Coは一部を原料中にドーブし次に必要量を表面に被着し原料に添加し、還元により合金化することが知られている。

【0013】本発明で使用する上記の強磁性金属粉末には、所定の金属原子以外に重量比で20重量%以下の割合でAl、Si、S、Ti、V、Cr、Cu、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Sr、W、Au、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、P、Mn、Zn、Sr、B、Ca、Mgなどの原子を含んでも構わない。これらの元素は出発原料の形状制御の他に、粒子間の焼結防止と還元の促進及び還元した強磁性金属粉の形状と粒子表面の凹凸制御に効果がある。

【0014】強磁性金属粉末の水溶性イオンの総和を減少させるためには、出発原料となるオキシ水酸化鉄の反応、水洗に蒸留水を使用し、生成物を充分水洗し必要によりイオン交換しその後さらに水洗する。オキシ水酸化物を加熱脱水処理後、再び水中でスラリー化しイオン交換を利用し水洗後蒸留水で水洗し不純物を除去する事が必要である。また使用するアルカリ源としては、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリを使用するよりは、アンモニア、炭酸アンモニウムを使用する事が水溶性イオンの総和を減少させるので好ましい。また緻密な酸化膜を形成する事も水溶性イオンの総和を減少させる事に有効で、強磁性金属の組成としてFe-Co合金系が好ましく、焼結防止剤はAl、Al-Y系、Al-希土類系が好ましい。また酸化物を金属に還元した後、水素雰囲気

で温度を充分低下し、窒素ガスに切り換えることが好ましい。というのは還元後温度を充分低下せずに水素から窒素ガスに置換すると、金属及び焼結防止剤が触媒となり水素と窒素を反応させアンモニアを生成し、水溶性イオンを増加させる原因となるからである。金属粉にしたあと不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気で蒸留水を使用して水溶性イオンを減少させることも有効な手段である。水洗後の乾燥による飽和磁化の低下を回復するために必要により再度水素で還元することは、アルミをドーブしたオキシ水酸化鉄を原料とした時初回の還元で十分還元されなかったAl-Fe化合物中の鉄を還元する事ができるので、結果として高い飽和磁化を有する強磁性金属粉を作成する事ができる。

【0015】よく知られているように強磁性金属粉末は徐酸化処理により、化学的に安定にするためにその粒子表面に酸化被膜を形成せしめられる。強磁性粉末が強磁性合金微粉末である場合、少量の水酸化物、または酸化物を含んでもよい。徐酸化の時に使用するガス中に炭酸ガスが含有されていると、強磁性金属粉末表面の塩基性点に吸着し、水溶性イオンを増加させるので炭酸ガスが含まれないことが好ましい。本発明で測定した元素以外では、鉄イオン(ベンゾヒドロキサム酸エタノール溶液でメタル粉から溶出した鉄イオンが鉄錯体を形成する。比色法で鉄イオン量を定量する)が0~10ppm/1gが好ましく、より好ましくは0~8ppm/1gであることが好ましい。強磁性金属粉2gを精製したベンゾヒドロキサム酸0.05moleのエタノール溶液に浸漬し25℃で20時間保持後、溶液を濾過し濾液の吸光度を測定し、検量線よりメタル粉1gあたり生成した錯体量を算出した。強磁性金属粉の場合、反応温度を高くすること、時間を長くすることにより鉄錯体量は増加することが認められた。本発明では鉄錯体量の測定は25℃、20時間反応させる条件を採用した。

【0016】磁気テープの表面粗さを小さくするために、強磁性金属粉末の形骸粒子の長軸長が0.04~0.15μm、より好ましくは0.05~0.12μm、針状比が4~10であってより好ましくは5~8であることが望ましい。本発明の強磁性金属微粉末の飽和磁化は125emu/g以上が好ましく、さらに好ましくは130emu/g~160emu/gである。還元直後、再還元直後に特開昭61-52327号公報、特開平7-94310号公報に記載の化合物や各種置換基をもつカップリング剤で処理した後、徐酸化することも強磁性金属粉の飽和磁化を高めることができるので有効である。強磁性粉末の抗磁力は1700~30000e(エルステッド)が好ましく、更に好ましくは1750~26000eである。

【0017】また、強磁性粉末には後述する分散剤、潤滑剤、界面活性剤、帯電防止剤、表面修飾剤などで分散前にあらかじめ処理を行うこともできる。具体的には、

10

20

30

40

50

特公昭 4 4 - 1 4 0 9 0 号公報、特公昭 4 5 - 1 8 3 7 2 号公報、特公昭 4 7 - 2 2 0 6 2 号公報、特公昭 4 7 - 2 2 5 1 3 号公報、特公昭 4 6 - 2 8 4 6 6 号公報、特公昭 4 6 - 3 8 7 5 5 号公報、特公昭 4 7 - 4 2 8 6 号公報、特公昭 4 7 - 1 2 4 2 2 号公報、特公昭 4 7 - 1 7 2 8 4 号公報、特公昭 4 7 - 1 8 5 0 9 号公報、特公昭 4 7 - 1 8 5 7 3 号公報、特公昭 3 9 - 1 0 3 0 7 号公報、特公昭 4 8 - 3 9 6 3 9 号公報、米国特許 3 0 2 6 2 1 5 号、同 3 0 3 1 3 4 1 号、同 3 1 0 0 1 9 4 号、同 3 2 4 2 0 0 5 号、同 3 3 8 9 0 1 4 号、特公昭 6 1 - 1 8 2 5 9 号公報、特開昭 5 9 - 2 0 4 0 2 号公報、特開昭 6 3 - 4 2 0 2 5 号公報、特開平 1 - 1 8 9 0 2 5 号公報、特開平 3 - 2 6 3 6 1 5 号公報などに記載されている。分散改良に使用される表面修飾剤は、脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ、有機リン酸化合物、有機フォスホン酸化合物、有機スルホン酸化合物、有機ヒドロキサム酸化合物などが好適である。

【0 0 1 8】強磁性粉末の含水率は 0. 0 1 ~ 2 重量% とするのが望ましい。後述する結合剤の種類によって強磁性粉末の含水率は最適化するのが望ましい。強磁性粉末が強磁性合金粉末である場合は、タップ密度は 0. 2 ~ 0. 8 g / c c が望ましい。0. 8 g / c c 以上であると磁性体を徐酸化するとき均一に徐酸化されないでメタル粉を安全にハンドリングのすることが困難であったり、得られたテープの磁化が経時で減少する。0. 2 g / c c 以下では分散が不十分になりやすい。

【0 0 1 9】下層は表面粗さが小さいことが必須の要件であるので、使用する非磁性粉末は必然的に微細粒子を使用する。無機物粒子は微細になるに従い表面の触媒活性が増加すると懸念されるのでその対策として、例えば酸化チタンの微粒子は光触媒作用を低減させるために、Al、Fe 等 3 価のイオンを固溶させさらにアルミナ、シリカ・アルミナ等で表面処理することが知られている。また針状  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を Al 化合物、Al-Si 化合物、Al-P 化合物、Al-Ti 化合物、Al-Ni 化合物、Al-Zn 化合物で表面処理することが特開平 6 - 6 0 3 6 2 号公報に提案されている。これら表面処理の時に弱アルカリ性の中で  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を分散すると、 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  に存在する硫酸イオン、リン酸イオン、塩素イオン、硝酸イオンを効果的に除去することができる。これら表面処理の後にもイオン交換させたり、イオン交換後蒸留水で充分洗浄する事で水溶性イオンの総和を減少させることができる。 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  を使用する時は、 $\text{FeOOH}$  反応や表面処理の時に使用するアルカリ源とし、アルカリ金属水酸化物、炭酸アルカリを使用するよりは、アンモニア、炭酸アンモニウムを使用する事が水溶性イオンを減少させるので好ましい。

【0 0 2 0】非磁性粉の場合、硫酸イオンの好ましい範囲は 0 ~ 2 0 p p m / g より好ましくは 0 ~ 1 5 p p m / g、さらに好ましくは 0 ~ 1 0 p p m / g、リン酸イ

オンの好ましい範囲は 0 ~ 1 0 p p m / g より好ましくは 0 ~ 6 p p m / g、硝酸イオンの好ましい範囲は 0 ~ 2 0 p p m / g より好ましくは 0 ~ 1 0 p p m / g である。水溶性カチオンは、脂肪酸金属塩の形成を抑制するためにアルカリ金属、アルカリ土類イオンを減少する事が有効である。特にアルカリ金属イオンを減少する事が有効で、非磁性粉の場合は 0 ~ 5 0 p p m / g が好ましくより好ましくは 0 ~ 3 0 p p m / g である。鉄を含有しない酸化チタンの場合は鉄イオン量は何ら関係しないが、非磁性鉄酸化物を使用する時、脂肪酸鉄を形成する鉄イオン量が問題となる。鉄イオン(ベンゾヒドロキサム酸エタノール溶液で  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉から溶出した鉄イオンが鉄錯体を形成する。比色法で鉄イオン量を定量する)が 0 ~ 1 0 p p m / 1 g が好ましく、より好ましくは 0 ~ 8 p p m / 1 g であることが好ましい。非磁性粉体 2 g を精製したベンゾヒドロキサム酸 0. 0 5 mole のエタノール溶液に浸漬し 2 5 °C で 2 0 時間保持後、溶液を濾過し濾液の吸光度を測定し、検量線より非磁性粉 1 g あたり生成した錯体量を算出した。本発明では鉄錯体量の測定は 2 5 °C、2 0 時間反応させる条件を採用した。強磁性金属粉の場合に比較して、鉄酸化物の場合は、水溶性アニオンが鉄をイオン化させる影響力が弱いので好ましい水溶性アニオン量に変化している。

【0 0 2 1】また走行性の観点からは、磁気テープ表面に遊離した潤滑剤を制御した量を存在させる必要があることが知られている。保存性を良化するためには、pH や脂肪酸吸着量が高い方が有利であるが、pH や脂肪酸吸着量が高すぎると脂肪酸の遊離量が減少するので摩擦係数が高くなり走行性が劣化する。摩擦係数を制御するために脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物で分散前に処理し、遊離の脂肪酸を増加させると、摩擦係数が小さくなりかつ保存性も良好であった。脂肪酸よりも吸着力が強い酸性の官能基をもつ有機物としては、有機リン酸化合物、有機フォスホン酸化合物、有機スルホン酸化合物、有機ヒドロキサム酸化合物などが好適である。これら非磁性粉末の粒子サイズは 0. 0 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  が好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせた、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたせることもできる。使用する結合剤樹脂との相互作用を大きくし分散性を改良するために、使用する非磁性粉末が表面処理されていてもよい。表面処理物としては、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナなどの無機物により処理でも、カップリング剤による処理でもよい。タップ密度は 0. 3 ~ 1. 5 g / c c、含水率は 0. 2 ~ 5 重量%、比表面積は 5 ~ 1 0 0  $\text{m}^2/\text{g}$  が好ましい。前記非磁性粉末の形状は針状、球状、サイコロ状、板状のいずれでも良い。

【0 0 2 2】カーボンブラックは、ゴム用ファーマス、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、導電性カーボンブラック、アセチレンブラック等が知られている。その比

表面積は  $5 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量は  $10 \sim 1500 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、粒子径は  $5 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ 、pH は  $2 \sim 10$  と多種類が生産され磁気テープにも添加されている。カーボンブラックは製造に使用される原料中の不純物、および生成後冷却の時に使用される水中の不純物により不純物量が増加する。不純物量が少ないカーボンブラックは、アセチレンブラック、導電性が優れた導電性カーボンブラックであり、例えば電気化学製の HS100、FX35、キャボット社製 VULCAN XC-72、BLACK PEARLS 800、ライオンアグゾ社製ケッチェンブラック EC、ケッチェンブラック ECDJ-500、ケッチェンブラック ECDJ-600 などが挙げられる。これらカーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、カーボンブラックを酸化処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを磁性塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。磁性層等に少量添加する粒子径が大きいカーボンブラックの場合、通常のカーボンブラックを蒸留水、メタノール等で洗浄し不純物を除去したあと使用する事も水溶性イオン量を減少するとき効果がある。磁性層にカーボンブラックを使用する場合は磁性体に対する量は  $0.1 \sim 30$  重量% で用いる事が好ましい。さらに非磁性層には全非磁性粉末に対し  $3 \sim 20$  重量% 含有させることが好ましい。

【0023】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、前記非磁性粉末の他に帯電防止剤として導電性粒子を含有することもできる。しかしながら最上層の飽和磁束密度を最大限に増加させるためにはできるだけ最上層への添加は少なくし、最上層以外の塗布層に添加するのが好ましい。帯電防止剤としては特に、カーボンブラックを添加することは、媒体全体の表面電気抵抗を下げる点で好ましい。一般的にカーボンブラックは帯電防止剤としてだけでなく、摩擦係数低減、遮光性付与、膜強度向上などの働きがあり、これらは用いるカーボンブラックにより異なる。従って本発明に使用される水溶性イオンの総和が少ないカーボンブラックは、その種類、量、組合せを変え、粒子サイズ、吸油量、電導度、pH などの先に示した諸特性をもとに目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。本発明の磁気記録媒体における磁性層の結合剤樹脂は、結合剤樹脂には、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ガラス転移温度が  $-100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、数平均分子量が  $1000 \sim 20000$ 、好ましくは  $10000 \sim 100000$ 、重合度が約  $50 \sim 1000$  程度のものである。

【0024】このような結合剤樹脂のとしては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アク

リロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル、等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等があげられる。

【0025】前記の結合剤樹脂に、より優れた強磁性粉末の分散効果と磁性層の耐久性を得るためには必要に応じ、 $\text{COOM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$ 、 $\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $\text{P}=\text{O}(\text{OM})$ 、 $\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OM})$ 、(以上につき M は水素原子、またはアルカリ金属塩基)、 $\text{OH}$ 、 $\text{NR}_2$ 、 $\text{N}^+\text{R}$ 、(R は炭化水素基) エポキシ基、 $\text{SH}$ 、 $\text{CN}$ 、などから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものをを用いることが好ましい。このような極性基の量は  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol/g}$  であり、好ましくは  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/g}$  である。本発明の磁気記録媒体に用いられる結合剤樹脂は、強磁性粉末に対し、 $5 \sim 50$  重量% の範囲、好ましくは  $10 \sim 30$  重量% の範囲で用いられる。塩化ビニル系樹脂を用いる場合は  $5 \sim 100$  重量%、ポリウレタン樹脂合を用いる場合は  $2 \sim 50$  重量%、ポリイソシアネートは  $2 \sim 100$  重量% の範囲でこれらを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0026】また、磁性層の強磁性粉末の充填度は、使用した強磁性粉末の最大飽和磁化量  $\sigma_s$  及び最大磁束密度  $B_m$  から計算でき ( $B_m/4\pi\sigma_s$ ) となり、本発明においてはその値は、望ましくは  $1.7 \text{ g/cc}$  以上であり、更に望ましくは  $1.9 \text{ g/cc}$  以上、最も好ましくは  $2.1 \text{ g/cc}$  以上である。本発明において、ポリウレタンを用いる場合はガラス転移温度が  $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、破断伸びが  $100 \sim 2000\%$ 、破断応力は  $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 、降伏点は  $0.05 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$  が好ましい。

【0027】本発明にもちいるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製、コロネート L、コロネート HL、



コロネート 2030、コロネート 2031、ミリオネート MR、ミリオネート MTL、武田薬品社製、タケネート D-102、タケネート D-110N、タケネート D-200、タケネート D-202、住友バイエル社製、デスモジュール L、デスモジュール IL、デスモジュール N、デスモジュール HL 等がありこれらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せでもちいることができる。

【0028】本発明の磁気記録媒体の磁性層中には、通常、潤滑剤、研磨剤、分散剤、帯電防止剤、分散剤、可塑剤、防微剤などを始めとする種々の機能を有する素材をその目的に応じて含有させる。本発明の磁性層に使用する潤滑剤としては、ジアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数 1～5 個）、ジアルコキシポリシロキサン（アルコキシは炭素数 1～4 個）、モノアルキルモノアルコキシポリシロキサン（アルキルは炭素数 1～5 個、アルコキシは炭素数 1～4 個）、フェニルポリシロキサン、フロロアルキルポリシロキサン（アルキルは炭素数 1～5 個）などのシリコンオイル；グラファイト等の導電性微粉末；二硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの無機粉末；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン塩化ビニル共重合体、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック微粉末； $\alpha$ -オレフィン重合物；常温で固体の飽和脂肪酸（炭素数 10 から 22）；常温で液状の不飽和脂肪酸炭化水素（ $n$ -オレフィン二重結合が末端の炭素に結合した化合物、炭素数約 20）；炭素数 12～20 個の一塩基性脂肪酸と炭素数 3～12 個の一価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、フルオロカーボン類等が使用できる。

【0029】上記の中でも飽和脂肪酸と脂肪酸エステルが好ましく、両者を併用することがより好ましい。脂肪酸エステルの原料となるアルコールとしてはエタノール、ブタノール、フェノール、ベンジルアルコール、2-メチルブチルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、 $s$ -ブチルアルコール等の系モノアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ソルビタン誘導体等の多価アルコールが挙げられる。同じく脂肪酸としては酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ペヘン酸、アラキン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸等の脂肪酸カルボン酸またはこれらの混合物が挙げられる。

【0030】脂肪酸エステルとしての具体例は、ブチルステアレート、 $s$ -ブチルステアレート、イソプロピルステアレート、ブチルオレート、アミルステアレー

ト、3-メチルブチルステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、2-ヘキシルデシルステアレート、ブチルパルミテート、2-エチルヘキシルミリステート、ブチルステアレートとブチルパルミテートの混合物、ブトキシエチルステアレート、2-ブトキシ-1-プロピルステアレート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルをステアリン酸でアシル化したもの、ジエチレングリコールジパルミテート、ヘキサメチレンジオールをミリスチン酸でアシル化してジオールとしたもの、グリセリンのオレート等の種々のエステル化合物を挙げることができる。さらに、磁気記録媒体を高湿度下で使用するときにしばしば生ずる脂肪酸エステルの加水分解を軽減するために、原料の脂肪酸及びアルコールの分岐／直鎖、シス／トランス等の異性構造、分岐位置を選択することがなされる。これらの潤滑剤は結合剤 100 重量部に対して 0.2～20 重量部の範囲で添加される。

【0031】潤滑剤としては、更に以下の化合物を使用することもできる。即ち、シリコンオイル、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、フッ素アルコール、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキルリン酸エステル、二硫化タングステン等である。

【0032】本発明の磁性層に用いられる研磨剤としては、一般に使用される材料で  $\alpha$ 、 $\gamma$  アルミナ、溶融アルミナ、単結晶アルミナ、コランダム、人造コランダム、炭化ケイ素、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、ダイヤモンド、人造ダイヤモンド、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）、 $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$  等が使用される。これらの研磨剤はモース硬度が 6 以上である。具体的な例としては住友化学（株）社製、AKP-10、AKP-12、AKP-15、AKP-20、AKP-30、AKP-50、AKP-80、AKP-100、AKP-1520、AKP-1500、HIT50、HIT60A、HIT70、HIT80、HIT100、日本化学工業（株）社製、G5、G7、S-1、酸化クロム K、上村工業社製 UB40B、不二見研磨剤社製 WA8000、WA10000、戸田工業社製 TF100、TF140、TF180 などが上げられる。平均粒子径が 0.05～3  $\mu\text{m}$  の大きさのものが効果があり、好ましくは 0.05～1.0  $\mu\text{m}$  である。水溶性イオン量の観点からは、有機アルミニウムの加水分解で作成した水酸化アルミニウムを焼成した高純度アルミナが特に好ましい。

【0033】これら研磨剤の合計量は磁性体 100 重量部に対して 1～20 重量部、望ましくは 1～15 重量部の範囲で添加される。1 重量部より少ないと十分な耐久性が得られず、20 重量部より多すぎると表面性、充填度が劣化する。これら研磨剤は、あらかじめ結合剤で分散処理したのち磁性塗料中に添加してもかまわない。非磁性支持体上に 2 層以上の塗布層を形成させることが高記録密度の磁気記録媒体を製造するうえで有効であり、同時塗布方式は超薄層の磁性層を作り出すことがで

きるので特に優れている。その同時塗布方式としてウェット・オン・ウェット方式の具体的な方法としては、

【0034】(1) 磁性塗料で一般的に用いられるグラビア塗布、ロール塗布、ブレード塗布、エクストルージョン塗布装置によりまず下層を塗布し、その層がまだ湿潤状態にあるうちに、例えば、特公平1-46186号公報、特開昭60-238179合公報及び特開平2-265672号公報に開示されている非磁性支持体加圧型エクストルージョン塗布装置により上層を塗布する方法、(2) 特開昭63-88080号公報、特開平2-17971号公報及び特開平2-265672号公報に開示されているような塗布液通液スリットを二つ内蔵した塗布ヘッドにより、下層の塗布液及び上層の塗布液をほぼ同時に塗布する方法、(3) 特開平2-174965号公報に開示されているバックアップロール付きエクストルージョン塗布装置により、上層及び下層をほぼ同時に塗布する方法、等が挙げられる。

【0035】ウェット・オン・ウェット方式で塗布する場合、磁性層用塗布液と非磁性層用塗布液の流動特性はできるだけ近い方が、塗布された磁性層と非磁性層の界面の乱れがなく厚さが均一な厚み変動の少ない磁性層を得ることができる。塗布液の流動特性は、塗布液中の粉末粒子と結合剤樹脂の組み合わせに強く依存するので、特に、非磁性層に使用する非磁性粉末の選択に留意する必要がある。本磁気記録媒体の非磁性支持体は、通常、1~100 $\mu$ m、望ましくは3~20 $\mu$ m、非磁性層としては、0.5~10 $\mu$ mである。また、前記磁性層及び前記非磁性層以外の他の層を目的に応じて形成することは、前記磁性層を最上層にして、前記非磁性層をその下層にする構成である限り許される。例えば、非磁性支持体と下層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。この厚みは0.01~2 $\mu$ m、好ましくは0.05~0.5 $\mu$ mである。また、非磁性支持体性の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 $\mu$ m、好ましくは0.3~1.0 $\mu$ mである。これらの中間層、バックコート層は公知のものが使用できる。円盤状磁気記録媒体の場合、両面もしくは両面に上記層構成を設けることができる。

【0036】本発明で使用される非磁性支持体には特に制限はなく、通常使用されているものを用いることができる。非磁性支持体を形成する素材の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン等の各種合成樹脂のフィルム、およびアルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を挙げることができる。

【0037】本発明の目的を有効に達成するには、非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ $R_a$ （カットオフ値0.25mm）で0.03 $\mu$ m以下、望ましく

0.02 $\mu$ m以下、さらに望ましく0.01 $\mu$ m以下である。また、これらの非磁性支持体は単に前記中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、1 $\mu$ m以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーの一例としては、Ca、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末があげられる。本発明に用いられる非磁性支持体のウェブ走行方向のF-5値は好ましくは5~50kg/mm<sup>2</sup>、ウェブ幅方向のF-5値は好ましくは3~30kg/mm<sup>2</sup>であり、ウェブ長い手方向のF-5値がウェブ幅方向のF-5値より高いのが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

【0038】また、支持体のウェブ走行方向および幅方向の100℃30分での熱収縮率は好ましくは3%以下、さらに望ましくは1.5%以下、80℃30分での熱収縮率は好ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下である。破断強度は両方向とも5~100kg/mm<sup>2</sup>、弾性率は100~2000kg/mm<sup>2</sup>が望ましい。

【0039】本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノール、などのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、などの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン、等の塩素化炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分がふくまれてもかまわない。これらの不純分は30%以下が好ましく、さらに好ましくは10%以下である。本発明で用いる有機溶媒は必要ならば磁性層と中間層でその種類、量を変えてもかまわない。第一層に揮発性の高い溶媒をもちい表面性を向上させる、第一層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサノン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、第二層の溶解性パラメータの高い溶媒を用い充填度を上げるなどがその例としてあげられるがこれらの例に限られたものではないことは無論である。

【0040】本発明の磁気記録媒体は、前記強磁性粉末

と結合剤樹脂、及び必要ならば他の添加剤と共に有機溶媒を用いて混練分散し、磁性塗料を非磁性支持体上に塗布し、必要に応じて配向、乾燥して得られる。本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要なに応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する磁性体、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

【0041】磁性塗料の混練分散に当たっては各種の混練機が使用される。例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグラインダー、ゼグバリ (S z e g v a r i)、アトライター、高速インペラー分散機、高速ストーンミル、高速衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、ホモジナイザー、超音波分散機などを用いることができる。本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術の一部の工程としてを用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することにより初めて本発明の磁気記録媒体の高いB<sub>r</sub>を得ることができる。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は磁性体と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および磁性体100重量部に対し15～500重量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開昭64-79274号公報に記載されている。本発明では、特開昭62-212933に示されるような同時重層塗布方式をもちいることによりより効率的に生産することが出来る。

【0042】本発明の磁気記録媒体の磁性層中に含まれる残留溶媒は好ましくは100mg/m<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは10mg/m<sup>2</sup>以下であり、磁性層に含まれる残留溶媒が非磁性層に含まれる残留溶媒より少ないほうが好ましい。磁性層が有する空隙率は下層、最上層とも好ましくは30容量%以下、さらに好ましくは10容量%以下である。非磁性層の空隙率が磁性層の空隙率より大きいほうが好ましいが非磁性層の空隙率が5容量%以上であれば小さくてもかまわない。本発明の多層構造の磁気記録媒体は下層と最上層を有するが、目的に応じて下層と最上層でこれらの物理特性を変えることができるのは容易に推定されることである。例えば、最上層の弾性率を高くし走行耐久性を向上させると同時に下層の弾性率を磁性層より低くして磁気記録媒体のヘッドへの当りを良くするなどである。

【0043】このような方法により、支持体上に塗布された磁性層は必要により層中の強磁性粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。又必要により表面平滑化加工を施したり、所望の形状に裁断したりして、本発明の磁気記録媒体を製造する。以上の最上層用の組成物および下層用の組成物を溶剤と共に分散して、得られた塗布液を非磁性支持体上に塗布し、配向乾燥して、磁気記録媒体をえる。磁性層の0.5%伸びでの弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100～2000kg/mm<sup>2</sup>、破断強度は望ましくは1～30kg/cm<sup>2</sup>、磁気記録媒体の弾性率はウェブ塗布方向、幅方向とも望ましくは100～1500kg/mm<sup>2</sup>、残留のびは望ましくは0.5%以下、100℃以下のあらゆる温度での熱収縮率は望ましくは1%以下、さらに望ましくは0.5%以下、もっとも望ましくは0.1%以下である。

【0044】

【実施例】本発明の新規な特長を以下の実施例で具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【実施例】

（強磁性金属粉の製造例）攪拌機つきの150リットルタンクに1.7モル/リットルの炭酸アンモニウム35リットルと2.0モル/リットルの水酸化アンモニウム15リットルの混合溶液にクエン酸ナトリウム0.25モル/リットルの水溶液0.6リットルを添加し窒素でバブリングしつつ液温を20℃とし、別のタンクで窒素をバブリングさせながら溶解した液温20℃の硫酸第一鉄と硫酸コバルト (Fe<sup>2+</sup>濃度が1.35モル/リットル、Co濃度が0.067モル/リットル) 水溶液40リットルを添加し混合した。10分間攪拌した後、懸濁液の温度を25℃とし第一鉄を主成分とする沈殿物を生成した。窒素にかえて空気を導入し沈殿物を酸化しゲータイト核晶を生成させた。懸濁液中のFe<sup>2+</sup>濃度が0.75モル/リットルとなったとき空気酸化を中断し窒素にきりかえ、懸濁液の温度を40℃に加熱し2時間保持したのち、アルミン酸ナトリウム1.1モル/リットル水溶液1.5リットルを添加した。その後窒素を空気に切り換え酸化反応を進めA1を固溶させた紡錘状を呈したゲータイトを生成させた。

【0045】得られた粒子を濾過、水洗した。一部を乾燥し透過型電子顕微鏡写真をとり平均粒子径を求めたところ、平均長軸長が0.12μm、平均針状比が8であった。また窒素中で120℃で30分加熱脱水後比表面積を測定すると125m<sup>2</sup>/gであった。水洗したゲータイトを蒸留水とサンドグラインダーで分散し、2%スラリーとした。攪拌しつつ硫酸コバルト水溶液（鉄100部に対する原子数で30部）、塩化マグネシウム水溶液（鉄100部に対する原子数で0.5部）を添加し、アンモニア水で中和しコバルト化合物とマグネシウム化合

物を粒子表面に沈着させた。スラリーを濾過後再度 2 % 水スラリーとし、塩化アルミニウム水溶液（鉄 1 0 0 部に対する原子数で 5 部）を添加した）。塩化アルミニウムを添加し 2 0 分攪拌した後、希釈したアンモニア水を添加しスラリーを中和した。濾過水洗した後 2 % スラリーとし硝酸イットリウム水溶液（鉄 1 0 0 部に対する原子数で 8 部）を添加し、アンモニア水で pH を 8 . 5 とした。濾過水洗し 5 % 水スラリーとし 1 5 0 °C で 1 時間水熱処理した。その後、濾過水洗し得られたケーキを成形機を通しついで乾燥し焼結防止処理した紡錘形を呈したゲータイトを作成した。得られたゲータイトを成形機を通しついで乾燥し、3 5 0 °C で 2 時間加熱し脱水しヘマタイトを作成した。

【0 0 4 6】得られたヘマタイトを、pH を約 1 1 とした水とサンドグラインダーで分散し、2 % スラリーとし 7 0 °C に加熱し 6 0 分間保持した。スラリーを濾過し酸性のアニオンを除去し、さらに蒸留水で水洗しカチオンを除去した。ヘマタイト化した後のアニオン、カチオンを除去する工程を第一脱イオン工程という。得られた紡錘型ヘマタイトを静置式の還元炉にいれ、窒素中で 6 5 0 °C で 2 時間加熱しヘマタイトの結晶性を高めた。温度を 4 5 0 °C としガスを窒素から純水素に切り替え 5 時間還元した。水素中で 1 5 0 °C まで冷却後、窒素に切り換え室温に冷却した。空気と窒素の混合比率をかえ酸素濃度を 0 . 2 % としメタル粉の温度をモニターしつつ 5 0 °C 以下で徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を 1 % とし 1 0 時間徐酸化した。

【0 0 4 7】徐酸化したメタルを蒸留水に浸漬、水切りを 2 回繰返し窒素中で乾燥した。これを第二脱イオン工程という。乾燥したメタル粉を静置式の還元炉にいれ、室温で窒素置換後ガスを純水素に切り替え温度を 4 5 0 °C とした後、5 時間還元した。水素中で 1 5 0 °C まで冷却後、窒素に切り換え室温に冷却した。空気と窒素の混合比率をかえ酸素濃度を 0 . 2 % としメタル粉の温度をモニターしつつ 5 0 °C 以下で徐酸化し、発熱がおさまると酸素濃度を 1 % とし 1 0 時間徐酸化した。このあとメタル粉に対し水分が 1 % となるように蒸留水を気化させつつ空気と搬送し、調湿するとともに安定化した。得られたメタル粉につき磁気特性と水溶性アニオン、カチオンとヒドロキサム酸鉄錯体量、比表面積を測定した。得られたメタル粉の磁気特性は振動試料型磁力計（東英工業製）で外部磁場 1 0 K O e で測定した。窒素中 2 5 0 °C で 3 0 分脱水しカンターソープ（カンタークロム社製）で B E T 1 点法で比表面積を測定した。水溶性アニオン、カチオンは、メタル 5 g を蒸留水 5 0 m l に加え 1 時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した濾液を使用し、イオンクロマトで測定した。溶出量はメタル 1 g あたりの換算して表示する。第一脱イオン工程および第二脱イオン工程の有無及び第二脱イオン工程後の再還元の有無を組合わせてメタル粉を作成した。結果を表 1 に示す。

【0 0 4 8】

【表 1】

表 1 磁性メタル粉の水溶性イオン測定結果

粒子	第1脱 イオン	第2脱 イオン	再還元 工程	H c (Oe)	$\sigma_s$ emu/g	SSA m <sup>2</sup> /g
実施例11	有り	有り	有り	2175	148	50.7
実施例12	有り	有り	無し	2150	140	52.3
実施例13	無し	有り	有り	2100	147.5	50.6
実施例14	無し	有り	無し	2085	139.5	53.2
比較例11	有り	無し	無し	2065	139.7	53.3
比較例12	無し	無し	無し	2055	140.4	52.6

表 1 (つづき 1)

粒子	鉄錯体 量	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	カチオン計
実施例11	1.8	10	2.1	0.5	55	0	67.6
実施例12	1.9	12	4	0.8	45	0.8	62.6
実施例13	1.7	8	1.8	1	50	0	60.8
実施例14	2.1	9	5	1	40	0	55
比較例11	3.6	60	5.2	1	43	1	110.2
比較例12	4.1	75	5.4	1.2	47	1	129.6

表 1 (つづき)

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	アニオン計
実施例11	0.7	2	0.8	0	7.3	0	0.4	11.2
実施例12	1.1	3.5	1	0	15	0	0.5	21.1
実施例13	1.4	2.5	0.9	0	10	0	0.5	15.3
実施例14	1.4	4	1.1	0	12	0	0.5	19
比較例11	1.4	9.5	2.5	0	15	0	28	56.4
比較例12	1.2	13	3.1	0	21	0	45	83.3

【0049】(下層用非磁性粉の製法)窒素を吹込み酸化防止している20℃の硫酸第1鉄水溶液に硅酸ナトリウム(Si/Feの原子比で0.3%)を添加し、水酸化ナトリウム溶液を中和当量の60%を添加し、水酸化第1鉄を形成した。20℃に保持して空気酸化してゲータイト核晶を形成した。このスラリーに窒素を吹込み酸化防止しつつ、40℃に加熱した。水酸化ナトリウム溶液を添加しつつ空気酸化しゲータイトを作成し、ゲータイトを水洗濾過した。得られたゲータイトの比表面積は93m<sup>2</sup>/gであった。ゲータイトを分割し、ゲータイトを2%スラリーを作成し、硅酸ナトリウム(Si/Feの原子比で0.5%)、あるいはリン酸ナトリウム(P/Feの原子比で0.5%)を添加し、中和し表面処理を行い濾過水洗した。ケーキを成形機を通したあと乾燥した。焼成炉中で300℃で1時間保持し脱水し $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としたあと、さらに600℃で2時間アニール処理した。

【0050】得られた $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をpH11の水と混合しさらにサンドグライNDER処理し、水を加えてスラリー濃度2%の懸濁液を作成した。攪拌しつつ、懸濁液中のFeに対し3at%のAl量を硫酸アルミニウム溶液で添加し、水酸化ナトリウム溶液を添加して懸濁液のpHを8.0とした後、Feに対し1at%のSiを硅酸ナトリウム溶液として添加し、80℃で1時間保持した後、炭酸ガスを通じ懸濁液のpHを7.5とした。濾過、水洗、乾燥し圧密処理した。また、Al、Siで表面処理後、加熱処理を省略して炭酸ガスを通じ懸濁液のpHを7.5としスラリーを濾過、水洗、乾燥し圧密処理した。得られた $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比表面積、水溶性イオン量、ヒドロキサム酸鉄錯体量を測定した。比表面積はカンタークロム社のカンターソーブを使用し、250℃で30分脱気処理してBET1点法で測定した。水溶性イオン量は、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>5gを蒸留水50mlに加え1時間攪拌抽出し、上澄みを濾過した濾液を使用し、イオンクロマト

で測定した。溶出量はメタル 1 g あたりの換算して表示 【 0 0 5 1 】  
 する。結果を表 2 に示す。またその他に用いた非磁性粉 【表 2】  
 体を表 3 に示す。

表 2 非磁性ヘマトイト粉の水溶性イオン測定結果

粒子	焼結防 止剤	7Mナリ 分散	7Mナリ 処理	SSA m <sup>2</sup> /g	鉄錯体 量
実施例21	Si	有り	有り	55.6	1.8
実施例22	P	有り	有り	52.4	2.2
実施例23	Si	有り	無し	55.7	4.5
比較例21	P	無し	無し	52.3	5.1

表 2 (つづき 1)

粒子	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	カチオン計
実施例21	27	1.2	2.7	3.7	26	60.6
実施例22	24	1.3	2.7	3	20	51
実施例23	85	5.4	6.7	5.5	30	132.6
比較例21	95	8.8	8	7.3	45	164.1

表 2 (つづき 2)

	F	Cl	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	アニオン計
実施例21	1.2	39	0	0	6.6	0	2.7	49.5
実施例22	1.3	30	0	0	7.1	33	2.2	73.6
実施例23	1.3	30	0	0	8.4	5	45	89.7
比較例21	1.5	35	0	0	10	128	40	214.5

【 0 0 5 2 】

【表 3】

表 3 使用したその他の非磁性粉体の水溶性イオン測定結果

サンプル名	平均 粒子 径nm	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	カチオン計	備 考
カーボンブラック 1	50	1	2.1	0.8	0.5	0	4.4	アセチレンブラック
カーボンブラック 2	50	187	10	122	7	22.5	348.5	ファーネスブラック
TiO <sub>2</sub>	30	49	4.5	7	15.8	23	99.3	球 状
αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	3	8	4	0.3	0.9	16.2	高純度アルミナ

表 3 (つづき)

サンプル名	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	アニオン計
カーボンブラック 1	0	1.3	0	0	0.6	0	0	1.9
カーボンブラック 2	2.6	6.8	0.2	0.9	2.2	0	556	568.7
TiO <sub>2</sub>	67	3.5	0	0	0.5	0	3.8	74.8
αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	19.5	0	0	0	0	0	19.5

【 0 0 5 3 】

20

(磁気テープの製造例 1)

(磁性層の組成物)

強磁性金属粉末 (表 1 に示すメタル実 1 2, 比 1 1)	1 0 0 部
表面修飾剤 (フェニルフォスホン酸)	2 or 0 部
結合剤樹脂	
塩化ビニル共重合体	1 3 部
(-SO <sub>3</sub> Na 基を 1 × 10 <sup>-4</sup> eq / g 含有 重合度 3 0 0)	
ポリエステルポリウレタン樹脂	6 部
(ネオペンチルグリコール / カプロラクトンポリオール / MDI	
= 0. 9 / 2. 6 / 1 -SO <sub>3</sub> Na 基 1 × 10 <sup>-4</sup> eq / g 含有)	
α-アルミナ (平均粒子径 0. 1 3 μm 水溶性イオンは表 3)	1 0. 0 部
カーボンブラック 1, 2 (平均粒子サイズ 5 0 nm 表 3 に示す)	1. 0 部
ブチルステアレート	1. 5 部
ステアリン酸	1 部
メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (混練用)	1 3 0 部
メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (分散用)	1 7 0 部

【 0 0 5 4 】 上記の磁性粉、表面修飾剤をニーダー中で粉砕、混合し表面修飾剤を磁性粉に吸着後 α アルミナ、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した後、上記の残りの組成物を添加混合し、サンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを磁性層塗布液には 4 部を加え、1 μm の平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、磁性塗布液を調整した。

【 0 0 5 5 】 得られた磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが 2. 0 μm となるように厚さ 1 0 μm のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布した。磁性層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石 (表面磁束 5 0 0 0 ガウス) を通過させた後ソレノイド磁石 (磁束密度 5 0 0 0

ガウス) 中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される 7 段カレンダーでロール温度を 9 0 °C にしてカレンダー処理を施して、ウェブ状の磁気記録媒体を得、それを 8 mm 幅にスリットして 8 mm ビデオテープのサンプルを作成した。得られた磁気テープの表面粗さ、摩擦係数、6 0 °C 9 0 % RH に 7 日保存後に測定した摩擦係数とドラムテスターを使用し測定した 1 / 2 T b (λ = 0. 5 μm) の出力と信号を記録し 6 0 °C 9 0 % RH に 7 日保存後に測定した 1 / 2 T b の出力を表 4 に示す。電磁変換特性の基準には実施例 1 1 を使用した。

【 0 0 5 6 】 表面粗さは、WYKO 社 (US アリゾナ州) 製の光干渉 3 次元粗さ計 「T O P O - 3 D」 を使用

し 250  $\mu\text{m}$  角の試料面積を測定した。測定値の算出にあたっては、傾斜補正、球面補正、円筒補正等の補正を J I S - B 6 0 1 に従って実施し、中心面平均粗さ R a を表面粗さの値とした。摩擦係数は、得られたテープとステンレスボールを 50 g の張力 (T1) で巻きつけ角 180 度で接触させて、テープを 3.3 cm/s の速度で走行させるのに必要な張力 (T2) を測定した。これらの測定値を使用し、次の計算式で摩擦係数を求めた。

$$\mu = 1 / \pi \cdot \ln (T2 / T1)$$

ガラス上においたパーマロイ箔上にテープ片を置き、ガラス板をこれらの上に置き 60℃90% のサーモに 48 時間入れ、SEM 観察 (倍率 1000 倍) し腐食ビットが存在するか観察した。

【0057】

【表 4】

表 4

製造例	使用磁性粉	表面修飾剤	C.B	Hc (Oe)	Bm ガウス	SQ	Ra (nm)	出力 (dB)	出力低下 (dB)	$\mu$ 値	保存 $\mu$ 値	腐食
実 1 1	実 12	有り	1	2255	3680	0.83	3.4	0.0	0.0	0.26	0.29	無し
実 1 2	実 12	無し	1	2235	3550	0.82	3.7	-0.6	0.0	0.24	0.29	無し
比 1 1	比 11	有り	1	2130	3620	0.82	3.9	-0.8	-2.0	0.24	0.43	多
比 1 2	比 11	無し	1	2120	3500	0.81	4.1	-1.3	-1.5	0.24	0.38	少
比 1 3	比 11	有り	2	2135	3560	0.81	4.0	-1.1	-2.3	0.25	0.49	多

C.B はカーボンブラック

【0058】比 1 1 と比 1 2 の比較より、水溶性アニオンが 50 ppm 以上のメタル粉を使用した時表面修飾剤を添加しない方が摩擦係数の増加と出力低下及びパーマ

ロイ箔の腐食が少なかった。水溶性イオンが多いカーボン

(磁気テープの製造例 2)

(磁性層の組性物)

強磁性金属粉末 (表 1 に示す実 11 ~ 比 12)

100 部

表面修飾剤 (フェニルフォスホン酸)

3 部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13 部

(-SO<sub>3</sub>Na 基を  $1 \times 10^{-4}$  eq/g 含有 重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

5 部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1 -SO<sub>3</sub>Na 基  $1 \times 10^{-4}$  eq/g 含有)

$\alpha$ -アルミナ (平均粒子径 0.13  $\mu\text{m}$  水溶性イオンは表 3)

4.0 部

カーボンブラック 1 (平均粒子サイズ 50 nm 表 3 に示す)

1.0 部

ブチルステアレート

1 部

ステアリン酸

2 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 (混練用)

130 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1:1 混合溶剤 (分散用)

170 部

【0060】

(下層用非磁性層の組成物)

球状の酸化チタン (平均粒子径 30 nm 水溶性イオン量は表 3)

100 部

表面修飾剤 (フェニルフォスホン酸)

2 部

カーボンブラック 1, 2 (平均粒子径 50 nm 表 3 に示す)

20 部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13 部

(-SO<sub>3</sub>Na 基を  $1 \times 10^{-4}$  eq/g 含有 重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

7 部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1 -SO<sub>3</sub>Na 基:  $1 \times 10^{-4}$  eq/g 含有)

ブチルステアレート

1 部



## ステアリン酸

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (混練用)

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (分散用)

【0061】磁性粉、表面修飾剤をニーダー中で粉碎、混合し表面修飾剤を磁性粉に吸着後 $\alpha$ アルミナ、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した。上記の残りの磁性層用組成物を添加混合しサンドグラインダーで分散した。球状の酸化チタン、表面修飾剤をニーダー中で粉碎、混合し表面修飾剤を磁性粉に吸着後、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した。残りの下層用非磁性層組成物を添加混合しサンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には5部、磁性層塗布液には6部を加え、1 $\mu$ mの平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調整した。

【0062】得られた下層非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが1.8 $\mu$ mとなるように塗布し、さらにその直

## 2. 5 部

130部

170部

後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが0.15 $\mu$ mとなるように、厚さ7 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石 (表面磁束5000ガウス) を通過させた後ソレノイド磁石 (磁束密度5000ガウス) 中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される7段カレンダーでロール温度を90℃にしてカレンダー処理を施して、ウェーブ状の磁気記録媒体を得、それを8mm幅にスリットして8mmビデオテープのサンプルを作成した。実施例1と同様の評価を実施した。

【0063】

【表5】

表 5

製造例	使用磁性粉	表面修飾剤	下層C.B	Hc (Oe)	Bm ガウス	SQ	Ra (nm)	出力 (dB)	出力低下 (dB)	$\mu$ 値	保存 $\mu$ 値	腐食
実 2 1	実 11	有り	1	2310	4125	0.85	2.5	2.3	0.0	0.24	0.28	無し
実 2 2	実 12	有り	1	2270	3970	0.85	2.6	1.5	0.0	0.25	0.28	無し
実 2 3	実 13	有り	1	2230	4150	0.85	2.4	2.2	0.0	0.24	0.29	無し
実 2 4	実 14	有り	1	2210	3870	0.84	2.6	1.3	0.0	0.25	0.27	無し
比 2 1	比 11	有り	1	2185	3850	0.84	2.5	0.7	-2.0	0.26	0.46	少
比 2 2	比 12	有り	1	2160	3860	0.84	2.6	0.6	-2.3	0.26	0.55	少
比 2 3	比 11	有り	2	2180	3760	0.84	2.8	0.4	-3.0	0.25	0.63	多
比 2 4	比 12	有り	2	2165	3840	0.84	2.7	0.5	-3.3	0.25	0.68	多

C. B はカーボンブラック

【0064】メタルに還元、徐酸化後水洗しさらに還元した実11、実13は水洗、乾燥のみのメタル粉に比較し $\sigma_s$ が増加している。これらを使用した磁気テープもBmが大きく、高い $\sigma_s$ を反映している。比較例に使用したメタルの水溶性イオンは実施例のメタルに比較して多い

(磁気テープの製造例3)

(磁性層の組性物)

強磁性金属粉末 (表1に示す実11)

100部

表面修飾剤 (フェニルフォスホン酸)

3部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

13部

(—SO<sub>3</sub>Na基を $1 \times 10^{-4}$ eq/g含有 重合度 300)

ポリエステルポリウレタン樹脂

5部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

=0.9/2.6/1 —SO<sub>3</sub>Na基  $1 \times 10^{-4}$ eq/g含有) $\alpha$ -アルミナ (平均粒子径0.13 $\mu$ m 水溶性イオンは表1)

4.0部

カーボンブラック1 (平均粒子サイズ50nm 表3に示す)

1.0部

ブチルステアレート

1部

ステアリン酸

2部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (混練用)

130部

事を反映し、摩擦係数の増加、出力低下、パーマロイ箔の腐食が劣っている。カーボンブラックの水溶性イオン量が増加するとさらに保存性が劣化している。

【0065】

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (分散用)

1 7 0 部

【 0 0 6 6 】

(下層用非磁性層の組成物)

針状の  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (平均粒子長  $0.15\ \mu\text{m}$  表 2 に示す実 21 ~ 23、比 21)

1 0 0 部

表面修飾剤 (フェニルフォスホン酸)

3 部

カーボンブラック 1、2 (平均粒子径  $50\ \text{nm}$  表 3 に示す)

2 0 部

結合剤樹脂

塩化ビニル共重合体

1 1 部

(  $-\text{SO}_3\text{Na}$  基を  $1 \times 10^{-4}\ \text{eq/g}$  含有 重合度 300

ポリエステルポリウレタン樹脂

6 部

(ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

 $= 0.9/2.6/1$   $-\text{SO}_3\text{Na}$  基:  $1 \times 10^{-4}\ \text{eq/g}$  含有)

ブチルステアレート

1 部

ステアリン酸

2.5 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (混練用)

1 3 0 部

メチルエチルケトンとシクロヘキサノン 1 : 1 混合溶剤 (分散用) 1 7 0 部

【 0 0 6 7 】 磁性粉、表面修飾剤をニーダー中で粉碎、混合し表面修飾剤を磁性粉に吸着後  $\alpha$  アルミナ、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した。上記の残りの磁性層用組成物を添加混合しサンドグラインダーで分散した。針状の  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、表面修飾剤をニーダー中で粉碎、混合し表面修飾剤を磁性粉に吸着後、カーボンブラック、塩化ビニル共重合体と混練用混合溶剤でニーダーで混練した。残りの下層用非磁性層組成物を添加混合しサンドグラインダーを使用して分散した。得られた分散液にポリイソシアネートを下層用非磁性層の塗布液には 5 部、磁性層塗布液には 6 部を加え、 $1\ \mu\text{m}$  の平均孔径を有するフィルターを使用して濾過し、下層用非磁性層および磁性層用の塗布液を調整した。

【 0 0 6 8 】 得られた下層用非磁性層用の塗布液を乾燥後の厚さが  $1.8\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、さらにその直

後下層非磁性層用塗布層がまだ湿潤状態にあるうちに、その上に磁性層の厚みが  $0.15\ \mu\text{m}$  となるように厚さ  $7\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート支持体上に湿式同時重層塗布を行い、両層がまだ湿潤状態にあるうちに配向装置を通過させ長手配向した。この時の配向磁石は希土類磁石 (表面磁束  $5000$  ガウス) を通過させた後ソレノイド磁石 (磁束密度  $5000$  ガウス) 中を通過させ、ソレノイド内で配向が戻らない程度まで乾燥しさらに磁性層を乾燥し巻き取った。その後金属ロールより構成される 7 段カレンダーでロール温度を  $90^\circ\text{C}$  にしてカレンダー処理を施して、ウェッジ状の磁気記録媒体を得、それを  $8\ \text{mm}$  幅にスリットして  $8\ \text{mm}$  ビデオテープのサンプルを作成した。実施例 1 と同様の評価を実施した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 6 9 】

【 表 6 】

表 6

製造例	使用非磁性粉	表面修飾剤	下層 C.B	Hc (Oe)	Bm g/g	SQ	Ra (nm)	出力 (dB)	出力低下 (dB)	$\mu$ 値	保存 $\mu$ 値	腐食
実 3 1	実 21	有り	1	2310	4100	0.85	2.4	2.4	0.0	0.25	0.29	無し
実 3 2	実 21	無し	1	2315	4120	0.85	2.5	2.2	-0.1	0.27	0.31	無し
実 3 3	実 22	有り	1	2315	4130	0.85	2.3	2.6	0.0	0.24	0.30	無し
実 3 4	実 22	無し	1	2310	4115	0.85	2.5	2.3	-0.1	0.26	0.31	無し
実 3 5	実 23	有り	1	2300	4120	0.85	2.5	2.4	0.0	0.25	0.29	無し
比 3 1	比 21	有り	1	2310	4110	0.84	2.6	2.4	-1.8	0.24	0.45	少
比 3 2	比 21	無し	1	2315	4105	0.85	2.6	2.3	-1.2	0.27	0.52	多
比 3 3	比 21	有り	2	2310	4100	0.84	2.8	2.2	-3.2	0.25	0.63	

C.B はカーボンブラック

【 0 0 7 0 】 水溶性アニオンが  $0 \sim 50\ \text{ppm/g}$ 、カチオンが  $0 \sim 100\ \text{ppm/g}$  の非磁性粉と酸性の表面修飾剤を併用しても摩擦係数の増加、出力低下、パーマロイ箔の腐食はない。しかし水溶性イオンが多い時、表面修飾剤の使用によりこれら保存特性が劣化した。

(磁気テープの製造例 4) 磁気テープの製造例 3 の実 3

1、比 3 1 において、表面修飾剤を安息香酸とする以外同様に磁気テープを作成し、実施例 1 と同様の評価を実施した。酸性の表面修飾剤を使用した時、水溶性イオンが多い時、表面修飾剤の使用によりこれら保存特性が劣化した。結果を表 7 に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 7】

表 7

製造例	使用非 磁性粉	表面修 飾剤	下層 C. B	H c (Oe)	B m gauss	S Q	R a (nm)	出力 (dB)	出力低 下 (dB)	$\mu$ 値	保存 $\mu$ 値	腐食
実 4 1	実 21	有り	1	2300	3950	0.84	2.7	2.2	-0.2	0.27	0.29	無し
実 4 2	実 21	無し	1	2310	3880	0.84	2.9	2.0	0.0	0.29	0.33	無し
比 4 1	比 21	有り	1	2300	3900	0.84	2.9	1.8	-2.2	0.27	0.51	多

C. B はカーボンブラック

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】本発明の磁気記録媒体は、ビデオ用途、オーディオ用途、コンピューター用途などのテープであってもデータ記録用途のフロッピーディスクや磁気ディスクであってもよいが、ドロップ・アウトの発生による

10 信号の欠落が致命的となるデジタル記録用途の媒体に対しては特に有効である。最上層の厚さを  $0.5 \mu\text{m}$  以下とすることにより、特に電磁変換特性が高く、オーバーライト特性が優れた、高密度で大容量の磁気記録媒体を得ることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)